

(19) 日本国特許庁

## 公開特許公報

優先権認明書請求口

トライツ 国

特許出願人  
トライツ・アンド・カンパニー  
特許出願日  
昭和48年6月23日  
特許出願官  
特許庁長官  
特許申請人  
ヒドロキシル末端のジエンポリマーの  
製造法  
特許請求の範囲に記載された発明の数  
2  
発明者  
住所 アメリカ合衆国ペンシルベニア州、ダレン、ミルズ、  
サウス、アイビー、レーン、105  
氏名 パトリック、ウォルター、ライアン  
特許出願人  
住所 アメリカ合衆国カリフォルニア州、ロス、アンジエルス、  
マリーナ・ブリザ、サウス、フラワー、ストリート、515-700-700  
名称 アトランティック、リツアフィールド、カリフォルニア  
代理人 ポール、エー、マクニム  
国籍 アメリカ合衆国  
代理人 (郵便番号 100)  
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号  
(電話東京(211)2321火代2)  
4230 分理士 猪股清  
(ほか 2名)  
46-071236

特許庁  
46 6.25  
監査第2課  
提出用印

(1)特開昭 50-18582  
 (2)公開日 昭50.(1975)2.27  
 (3)特願昭 48-71236  
 (4)出願日 昭48.(1973)6.23  
 審査請求 未請求 (全6頁)

特許請求の範囲	日本分類
7342 45	260B114
6779 45	260B122.2
7342 45	260C112
6779 45	260C121.2
6779 45	260C311
7009 45	260C162.1
6779 45	260C171
6779 45	260C121
7215 45	260A13
7215 45	260A273.1

## 明細書

## 発明の名称

ヒドロキシル末端のジエンポリマーの製造法

## 特許請求の範囲

1. 共役ジエンを過酸化水素水溶液と反応させて、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーを製造することからなり、該反応を水-飽和脂肪族アルコールの反応媒質中で多相条件下で行なうことを特徴とする、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーの製造法。
2. 下記の工程A～Dからなることを特徴とする、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーの製造法。
  - A. 共役ジエンモノマーと過酸化水素水溶液とを水-飽和脂肪族アルコールの反応媒質中で多相条件下で反応させること、
  - B. 生成したポリマーを水-アルコールの反応媒質から分離させること、

C. そのポリマーを水洗して残留アルコールを除去すること、及び

D. その水-アルコール混合物を蒸留してアルコールと水との共沸混合物を回収すること。

## 発明の詳細な説明

本発明は共役ジエンから、ヒドロキシルを含有する比較的低分子量のポリマーを製造する方法に関する。より詳しくは、本発明は上記のヒドロキシル含有ポリマーを過酸化水素の触媒作用によつて製造することに関する。この反応系で作られたポリマー生成物は、そのヒドロキシル含有ポリマーとジイソシアナートとを反応させることによつてポリウレタンを製造するのに特に適している。

ポリウレタンを製造する際には、ジイソシアナートをクリコール、トリオール、ヒドロキシル末端ポリエステル、及びその他のポリオールのような種々のポリヒドロキシル含有物質と反応させることができる。ポリオールの内ブタジエンのような共役ジエンのヒドロキシル含有ポリマーが用い

られており、これらのポリオールとしてはジオールまたは長鎖グリコールがあるが、そのポリオールが平均分子を基準にして少なくとも2個の水酸基を含有している時に特別の利益がある。

米国特許第3,673,168号及び英国特許第957,788号明細書には、ジエン及び過酸化水素の両方が可溶である有機液体を反応媒質として用いて単相反応系中で過酸化水素触媒作用によりジエンからポリマーを製造することが記載されている。飽和脂肪族アルコールは比較的の安価であり、また実質的に無水である時にはジエン及び過酸化水素用の良好な溶媒であるので、ジエンと過酸化水素とを一相重合させるのにより至ましい共通の溶媒である。しかしながら、上記の一相重合法において溶媒-希釈剤としてアルコールを用いる時には、そのアルコールは過酸化水素水溶液からの水及び残留アルコールを除去するためのポリマーの重合後水洗からの水で希釈され、その結果、新たにモノマー及び過酸化水素を加える時に一相反応媒質とはならないので、そのアルコールを

直接次の重合に用いることができないことは早くから認識されていた。従つて、そのアルコールを再使用することが望ましい時には、新たにモノマー及び過酸化水素をそのアルコールに加える時に二相とならないようにするために十分な量の水を除去しなければならない。しかしながら、そのアルコールを経済的に実施可能な方法即ち蒸留だけによって必要な程度に濃縮することができない。なぜなら、最低沸点共沸混合物からのアルコールと水とは水が多すぎて一相のモノマー-過酸化水素-アルコール系を作ることができないからである。それで、他の点では述べているアルコールを米国特許第3,673,168号明細書に記載されている一相法に有効に用いることはできない。

共役ジエン単独またはその他のモノマーとの重合を、重合中にその系に複数の相が存在するか或いは発生するという事実にもかかわらず、水性アルコールの反応媒質中で過酸化水素触媒により首尾よく行なうことが今や発見された。更に、水に完全に混和できるアルコールばかりでなく水

BEST AVAILABLE COPY

に単に部分的に混和できるアルコールもその反応系に用いられることが発見された。明らかなように、重合を首尾よく接触促進するのに十分な過酸化水素がそのモノマー相中に存在する。

それ故に本発明に従つて、共役ジエンを過酸化水素水溶液と反応させて、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーを製造する方法であつて、該反応を水-飽和脂肪族アルコールの反応媒質中で多相条件で行なう製造法が提供される。

更にまた、本発明は、モノマー、過酸化水素触媒、並びに水及び部分的にまたは完全に水と混和できる飽和脂肪族アルコールの反応媒質を含有する反応系を用いて、これらの成分が複数液体相として存在する系を作ることによりジオレフイン性不飽和共役モノマーからヒドロキシル含有ポリマーを作る方法に関する。この方法は極めて満足な特性を持つポリマーを良好な収率で生じ、更にその結果は単相反応系を形成する必要なしで達成できるので有益な方法である。更に、その水-アルコールの反応媒質を蒸留してその共沸蒸留物を直

接に次の重合に再使用することができる。その生成物は反応性の末端水酸基を持つ低分子量の常態液体のポリマーであり、そのポリマーをジイソシアート、二塩基酸及び二酸ハロゲン化物のような種々の鎖伸長剤で鎖伸長させかつ架橋させることができ、それによりエラストマー及びフォームのような有用な製品に変換させることができる。

上記したように、本発明の重合系で用いられる触媒は過酸化水素である。無水過酸化水素は爆発性であるので、その触媒を、例えば少なくとも10%の水を含有する過酸化水素水溶液として加えることが好ましい。一般的には、上記の溶液は約50%の溶液が好ましい。その反応系中の触媒量はポリマー収率、反応時間、及びポリマー特性に関して所要の触媒効果を与えるのに十分な量である。しばしば過酸化水素の量は全モノマー成分を基準にして少なくとも0.5重量%である。一般的には、過酸化水素の使用量はモノマーを基準にして0.5重量%を著しく超えることはなく、好

特開昭50-18582(3)

ましくは1～12重量%である。過酸化水素のこれらの量は、重合の開始時の非水性または無水基準で記載したものである。

この反応媒質は、その反応条件で水と部分的にまたは完全に混和性である1種またはそれ以上の飽和脂肪族アルコールと水との混合物からなる。この方法で用いるための特定のアルコールの選定は、中でも、重合される特定のモノマー並びに重合及びその後のアルコール回収操作を行なう温度及び圧力によって決まる。通常は、水と高アルコール濃度で共沸混合物を作り、その結果その水-アルコール共沸混合物を次の重合で用いても不当に多量の水を重合系に導入しないアルコールを選定することが好ましい。好ましいアルコールは、実質的に水と混和性の飽和脂肪族炭化水素アルコール、即ち1～4個の炭素原子を持つアルカノールである。この種類にはメタノール、エタノール、ローブロバノール、第二ブチルアルコール、及び第三ブチルアルコールが含まれる。イソプロバノールはモノマー用の希釈剤として十分に作用しか

ついソプロバノール50重量%と水12重量%との共沸濃度で容易に留出するので、特に適当なアルコールであることが分つた。その反応方法において2種またはそれ以上のアルカノールの混合物も用いられる。それで、しばしば低級アルカノールの混合物である工業等級アルコールを本発明に適しているといえる。

存在するアルコール-水反応媒質の量は臨界的ではなく、広範囲にわたって變りうる。一般的には、存在する反応媒質の量を、必要熱量を最少にしつつ触媒効率を増大させるように最少に保つことが望ましい。反応媒質中に存在する水はアルコール-水混合物及び過酸化水素水溶液からくるので、存在する水の量は、一般的には、本発明の方法で用いられる特定のアルコール並びに過酸化水素水溶液の量及び濃度によつて求められる。アルコール及び触媒量を適当に選定することは、水の含量を最少に保つのに有益である。全てのアルコールを再循環させるために回収することが望ましいので、アルコール-水反応媒質中のアルコール

濃度がアルコール回収工程で広く用いられている条件における共沸濃度よりも小さいような相対量のアルコール及び水を用いてこの方法を操作することが一般に好ましい。反応媒質のアルコール含量は望ましくはアルコール-水反応媒質の約50～80重量%、好ましくは約70～80重量%である。

上記の濃度は別として、過度に多量のアルコール-水反応媒質を用いると、反応器、生成物分離装置、及びその他の装置が大きくなる点で不必要に費用がかかることになる。初期モノマー合計量を基準にして約200重量%よりも多量のアルコール-水反応媒質を用いることはほとんど理由がない。

本発明の重合は、100℃を超える温度、好ましくは少なくとも約105℃で行なう。一般的には、反応温度は実質的に約200℃を超えて、約110～150℃の温度が好ましい。その反応温度、圧力、モノマー、触媒、及び反応媒質は、その反応が本質的に液相にあり、重合の大部分の間少なくとも2つの液相があり、反応混合物の各成分が種々の

相中に分布しているようなものである。

本発明の重合中に複数の液相間に適当な接触が起るよう、それらを搅拌することによるにして混合状態に維持する。その搅拌は特に激しいものである必要はなく、反応中に液相の不安定な分散または混合を作るのに役立つだけでよい。何れにしても、触媒、モノマー、及びアルコール-水反応媒質の間には所望の重合を促進するのに十分な接触がある。この反応系は安定なエマルジョンではなく、それで放置した時に、水性触媒相と分離している別の液相は界面気温度で、大部分は、下相である。

比較的低分子量のポリマーを得るために、本発明方法の反応を本質的に分子酸素の不存在下で行ない、従つて存在する過酸化水素またはその他の任意の成分から分子酸素を作る物質をあまり使用しないようとする。従つて、その反応を、例えば、鉄塩のような貴金属塩の本質的に不存在下で行なう。

本発明の方法で作られたポリマーの水酸基は通

常は主としてポリマーの主炭化水素鎖のアルリル末端位置にある。少数の水酸基はポリマーの主炭化水素鎖に沿って内部的に置換されているかもしれないが、これらの水酸基の大部分はアルリル位にありかつポリマーの側鎖の末端炭素原子に結合していると思われる。通常、ポリマー分子当たり平均で少なくとも2.0個の水酸基が存在し、有益にはポリマー分子当たり少なくとも2.1乃至3個またはそれ以上、好ましくは2.1~2.8個のヒドロキシルがある。上記したように、ジエンポリマーは主炭化水素鎖中に多数の不飽和を持つており、多数のジエンモノマーは1,4-型付加重合によって生成物中に組み入れられる。しばしばそのポリマーは40~70%、好ましくは50~80%のトランス-1,4-不飽和；10~30%、好ましくは15~25%のシス-1,4-不飽和；及び10~30%、好ましくは15~25%の垂直1,2-ビニル不飽和を持つ。

本発明の方法で作られた生成物は、しばしば400~25,000、好ましくは900~10,000の

数平均分子量を持つ。この分子量は、例えば凝固点降下法、沸点上昇法または浸透圧法によつて求めることができる。そのポリマーの粘度は、30℃で5~20,000ボイス、好ましくは15~5,000ボイスである。このポリマーは、各々の分子について比較的狭い分子量分布を持つことを特徴とする。また、そのポリマーは、しばしば上記範囲より上の分子量を持つ分子が実質的に存在しないことを示す。

ポリマーを作るのに用いられる共役ジエンとしては、4~約12個の炭素原子を持つシオレフイン性不飽和の非置換、2-置換または2,3-置換の1,3-ジエンがある。そのジエンは好ましくは脂肪族であり、6個までの炭素原子を持ち、また2-及び(または)3-位の置換基は水素、アルキル、一般的には例えば1~4個の炭素原子を持つ低級アルキル、アリール、ヘロゲン、特に塩素、ニトロ、ニトリルでありうる。用いられる代表的なジエンは、1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、2-シアノ-1,3-ブタジエン、

2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンである。このジエンは、本発明の反応に用いられるモノマーの25~100重量%、好ましくは少なくとも50重量%である。

モノオレフィン性不飽和モノマーを本発明で作られたポリマー生成物中に組み入れてもよく、その場合にこれらのモノマーは架橋場所を提供する成分でありうる。使用しうるモノマーとしては2または3乃至8または12個の炭素原子を持つ $\alpha$ -モノオレフィン性物質、例えばステレン、ビニルトルエン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等がある。アクリロニトリル、アクリル酸、レアン化ビニリデン、及びアクリルアミドは架橋に適した場所を持つ低分子量でヒドロキシ末端のジエン中間体コポリマーを作る。了解されるよう、使用できるオレフィン性モノマーとしては、ヘロゲン、炭化水素、シアノ、カルボキシルまたはアミド含有基で置換されたエチレンであると考えられるものがある。好ましくはそのモノマーは

本質的に水溶性である。用いられるモノオレフィン性モノマーの濃度及び量はしばしばポリマーに所望の特性に基いて決定される。一般的にはポリマー中のモノオレフィン性モノマーの量は全付加ポリマーの0~70重量%、好ましくは1~50重量%、または更には10~40重量%であり、ジエンはモノマーの本質的に残部である。

本発明はホモポリマー及び单一のジエンと单一のモノオレフィン性モノマーとからなるコポリマーの外に、複数のジエンとモノオレフィン性モノマーとの組合せからポリマーを作るのにも用いられる。例えば、ブタジエンとイソブレンとステレンとの混合物を重合させて低分子量のヒドロキシル含有インターポリマーを作ることができる。ジエンとモノオレフィン性モノマーとの種々の組合せを共重合させて、エラストマーを作るのに用いられるヒドロキシル含有コポリマーまたはインターポリマーを作ることもできる。

本発明の一実施態様に従つて、共役ジエン及び所望により1種またはそれ以上のエチレン性不飽

特開昭50-18582(5)

和モノマーを含むモノマー成分、過酸化水素触媒（水溶液）及びアルコール（単独でまたは水と共に）を攪拌反応器に装入する。その反応混合物は2つの液相を含有しており、一般的にその上相はモノマー-アルコールであり、その下相は本質的に過酸化水素-水相である。その反応器に窒素を充満させ、密封し、反応温度に加熱し、所望程度の重合が起るまで反応温度に維持する。重合中の圧力は反応物を液体状態に維持するのに十分なものであり、一般に7~28.1 kPa<sup>2</sup>・ゲージ（100~400 psi）である。しばしばその自己発生圧が所望の結果を達成するのに十分である。その反応が完了した時に、反応器内容物を冷却し、反応器から取り出す。未反応モノマーを反応混合物から取り出し、またポリマーをデカンテーション、分別またはその他の適当な任意の手段によって反応媒質から分離する（ポリマーは反応媒質に実質的に不溶性である）。そのポリマーを水洗して残留アルコール及び過酸化水素を除去し、実質的に純粋な液状ポリマーとして回収する。アルコール

含有反応媒質を次いで蒸留して、最低沸点アルコール-水共沸混合物として出てくるアルコールを回収する。イソプロパノールの場合には、その共沸混合物はイソプロパノール88%と水12%とを含有している。その共沸アルコール-水混合物は実質的に過酸化水素及びその他の不純物を含まず、それで更に精製する必要なしで次の重合に用いられる。

本発明の方法を下記の例によつて更に説明する。部及び多くは特にことわらないかぎり重量を基準とするものである。

例 I

窒素でフラッシュ処理した攪拌反応器に55.6重量部のブタジエン-1,3；イソプロパノール88重量%と水12重量%とを含有している一定沸点混合物38.8重量部；及び50%過酸化水素水溶液5.6重量部を装入する。2つの液相が認められ、その上相は本質的にブタジエンとイソプロパノールであり、その下相は本質的に過酸化水素-水相である。その反応器の内容物を、その分離している各

液相を混合するために連続的に攪拌しながら118℃に30分間加熱し、攪拌しながらこの温度に2時間保つてその重合反応を完了させる。重合中の最大圧は23.8 kPa<sup>2</sup>・ゲージ（340 psi）である。その反応器の内容物を冷却し、その反応生成物を反応器から取り出す。未反応モノマーを反応生成物から取り除き、その生成物を水洗して残留イソプロパノール及び未反応過酸化水素を除去する。この生成物を乾燥して、30℃で5ボイスの粘度及び1g当り0.75ミリ当量の水酸基価を持つ実質的に純粋な液状ポリマーを得る。

例 II

ブタジエンの代りにブタジエンとステレンとの70/30重量%混合物を用いた以外は例Iの方法を繰り返す。生成ポリマーは178ボイスの粘度及び1g当り0.67ミリ当量の水酸基価を持つ液体である。

## 添附書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) <del>代理人証明書</del>	1通
(3) 委任状およびその訳文	各1通
(4) 優先権証明書およびその訳文	各1通追て補正

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

代理人（郵便番号100）  
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

3202 弁理士 佐藤勇吉  
同 所  
6707 同 小野寺捷洋  
同 所 同

(訳 文)

ドイツ連邦共和国

証 明 書

アメリカ合衆国カリフォルニア州、ロス、アンジェルスの  
アトランティック、リクテフィールド、カンパニー

はドイツ特許庁に対し、

「ヒドロキシル末端のジエンポリマーの製造法」  
の発明について 1973 年 5 月 10 日特許出願を  
した。

添附書類はこの特許出願の原本と一致する原本で  
ある。

ミュンヘンにて 1973 年 7 月 5 日

ドイツ特許庁長官 代理 (署名)

(以下省略)

出願番号 P 2323677.3

以上訳文に相違ありません。

弁理士 猪 股

BEST AVAILABLE IMAGE